Iranian Journal of
Crystallography
and Mineralogy

OPEN ACCESS JOURNAL

مقاله پژوهشی

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مجله بلورشناسی وکانی شناسی ایران
سال سی و دوم، شمارهٔ دوم، تابستان ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۳۵۹ تا ۳۶۶

اثر جانشانی‌های هم‌زمان نیکل و روی بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری فریت



$Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$

فهیمه تکلو، احمد قلی‌زاده*، مهدی اردیانیان

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۸/۱۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۱۰/۱۶)

چکیده: در این کار، ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری فریت‌های $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ تهیه شده به روش سیترات نیترات بررسی شد. نمونه‌ها به روش‌های پراش پرتو ایکس (*XRD*)، و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی *UV-Vis* در دمای اتاق مشخصه‌یابی شدند. الگوهای *XRD* گویای یک گذار فاز ساختاری اسپینلی از فاز چارگوشی به مکعبی و یک افزایش تقارن با جانشانی همزمان نیکل و روی در فریت مس هستند. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها یک مقدار کمینه eV ۱٫۴۳ را با x = ۰٫۰۵ نشان می‌دهد. بیشترین فعالیت کاتالیزوری ۹۵ درصد در تخریب متیلن بلو با نمونه x = ۰٫۰۵ به دلیل کوچکتر بودن گاف انرژی بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: *فریت اسپینل مس؛ روش سیترات-نیترات؛ اثر جانشانی؛ ویژگی‌های نوری؛ فعالیت فوتوکاتالیزوری.*

مقدمه

قدیمی‌ترین فریت ساخته شده مگنتیت از نوع فریت اسپینل است که یک ماده مهم و نرم مغناطیسی با دمای کوری بالا بوده و از مهمترین منابع برای فناوری‌های مدرن از جمله فروسیال و سامانه‌های انتقال مغناطیسی داروست. یاخته یکه ساختار اسپینلی از هشت واحد فرمولی MFe_2O_4 تشکیل می شود و دارای فرمول کلی $M_8Fe_{16}O_{32}$ است [۱]. یون‌های اکسیژن چارچوب اسپینلی را می‌سازند. در این ساختار یون‌های اکسیژن یک شبکه مکعبی رخ مرکزدار (*FCC*) را تشکیل داده و کاتیون‌های M و Fe به صورت بینابینی با اکسیژن در دو زیر شبکه چاروجهی (جایگاه *A*) و هشتوجهی (جایگاه *B*) می‌نشینند. اولویت قرارگیری یون‌های مختلف در جایگاه‌های فریت اسپینل در اصل به شعاع یونی یون‌ها، اندازه شکاف‌ها و دمای پخت بستگی دارد. مهم‌ترین عامل برای ترجیح جایگاه، اندازه نسبی یون در مقایسه با اندازه جایگاه شبکه است. به‌طورکلی، یون‌های دو ظرفیتی بزرگ‌تر از یون‌های سه‌ظرفیتی هستند که به دلیل جرم و جاذبه الکترواستایی بیشتر، مدار بیرونی را به سمت داخل می‌کشد. ازاین‌رو در یک ساختار اسپینل، جایگاه‌های هشت‌وجهی *B* کوچک‌تر از جایگاه‌های چاروجهی *A* هستند [۲]. در ساختار اسپینل وارون، یون‌های دوظرفیتی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و نیمی از یون‌های سه‌ظرفیتی در جایگاه‌های چاروجهی قرار می‌گیرند [۳]. عکس این امر در ساختار اسپینل عادی برقرار است. بسیاری از فریت‌ها دارای ساختار اسپینل وارون هستند.

فریت مس ($CuFe_2O_4$) یک ماده فری‌مغناطیس نرم شناخته شده است که توزیع کاتیون‌ها در آن را می‌توان به‌صورت $[Cu_{\delta}Fe_{1-\delta}]_A[Cu_{1-\delta}Fe_{1+\delta}]_BO_4$ در نظر گرفت [۴]. اسپینل‌های معکوس دارای پارامتر وارونگی δ برابر با صفر و یک فاز چارگوشی و اسپینل‌های عادی دارای δ برابر با یک و یک فاز مکعبی هستند. برای ترکیب $CuFe_2O_4$، ساختار چارگوشی درون مرکزدار (گروه فضایی $I4_1/amd$) در بالاتر از K ۶۶۳ پایدار است، ولی ساختار مکعبی رخ مرکزدار (گروه فضایی $Fd\bar{3}m$) در دمای پایین‌تر دیده می‌شود [۶،۵]. فریت مس به عنوان یک ماده مواد نیمرسانای مغناطیسی معمول، امکان

*نویسنده مسئول، تلفن: ۵۲۲۰۰۹۰ (۰۲۳۳) ، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.359]

کاربردهایی در حافظه‌های مغناطیسی، دستگاه‌های بسامد بالا، حسگرها، تحویل دارو و مواد آند باتری یون لیتیوم داشته [۷-۹] و همچنین یک عملکرد کاتالیزوری مطلوب در تولید هیدروژن و حذف آلاینده‌های آلی دارد. فریت‌های نانوبلوری مس به دلیل کاربردهای ممکن آن‌ها در دستگاه‌های غیرتشدیدی، مدارهای بسامد رادیویی، آنتن‌های میله‌ای، فیلترهای با کیفیت بالا و سره‌ای خواندن/نوشتن برای نوارهای دیجیتال با سرعت بالا، به طور گسترده بررسی شده‌اند. پژوهش‌های بسیاری در مورد $CuFe_2O_4$ خالص و آلاییده تهیه شده به روش‌های الکتروشیمیایی و سرامیک انجام شده است. همچنین $CuFe_2O_4$ به دلیل رسانندگی الکترونیکی بالا، پایداری گرمایی خوب و فعالیت کاتالیزوری بالا برای تکامل O_2 از سامانه آلومینا-کریولیت که برای تولید آلومینیوم استفاده می‌شود، اهمیت زیادی دارد. به تازگی مشخص شده است که اهمیت کاربردهای جدید $CuFe_2O_4$ به دلیل عملکرد آن به عنوان یک آند غیرقابل مصرف و سبز برای الکترولیز آلومینیوم است، به طوری که در آند $CuFe_2O_4$، فقط گاز اکسیژن به جای CO_2 تکامل می‌یابد و یک گاز گلخانه‌ای در آند کربن که به طور گسترده استفاده می‌شود، تکامل یافته است [۹].

همچنین به علت مغناطش اشباع بالا پایداری بالا این نانوذرات فریت مس و در چند بار استفاده و قابلیت جداسازی آن‌ها پس از هر عمل تخریب ترکیب‌های رنگی، کاربرد فوتوکاتالیزوری این ترکیب‌ها به تنهایی یا به شکل کامپوزیت در سال‌های اخیر بسیار بررسی شده است [۷-۱۲]، زیرا این نانوذرات پس از هر مرحله شستشو به خوبی جذب آهنربا شده و عملیات تصفیه آب را تسهیل می‌کند. با قراردادن یک آهنربا زیر ظرف محلول آب در فرایند فوتوکاتالیزوری، جداسازی فازی به سرعت رخ داده و محلول شفاف آب تهیه می‌شود. به تازگی، گسیل رو به رشد فلزهای سنگین و ترکیب‌های رنگی در فاضلاب‌های شهری از صنایع مختلف چون منسوجات، چاپ، مواد غذایی و لوازم آرایشی و منابع کشاورزی با توجه به سمی بودن و تجزیه زیستی نشدن آنها، به یک تهدید بزرگ برای انسان و محیط زیست تبدیل شده است. مقایسه فریت های اسپینل منگنز و کبالت نشان داد که تخریب متیلن بلو (*MB*) آنها به ترتیب ۴۹/۴ و ۹۸/۷ درصد است [۱۲]. استفاده از فریت اسپینل نیکل تخریب *MB* به مقدار ۹۹٪ در ۹۰ دقیقه را ممکن می سازد [۱۲]. از این رو، پیشنهاد می شود که از فریت های مخلوط ترکیب‌های $Cu_xCo_{0.5-x}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ و $Ni_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ نیز برای تخریب کارآمد *MB*ها استفاده شود.

در این کار، پس از سنتز نانوذرات فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$، به عنوان کاربردی از آنها، اثر دو پارامتر زمان پرتودهی و مقدار فوتوکاتالیزور بر تصفیه و تخریب فوتوکاتالیزوری متیلن بلو که یک ترکیب آلی سنگین آلاینده آب است بررسی شد. از آنجا که دو پارامتر مهم در بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری اندازه بلورک و گاف نواری نمونه‌هاست، ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ به روش‌های مختلف چون پراش پرتو ایکس (*XRD*) و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (*UV-Vis*) در دمای اتاق بررسی گردید.

روش‌های تجربی

سنتز نانوذرات $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$

برای تهیه نانوذرات $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ (۰/۰۶، ۰/۰۵، ۰/۰۴، ۰/۰۳، ۰/۰۲، ۰/۰۱ ، ۰/۰۰ = x) ، نخست هر یک از نیترات‌های مس، نیکل، آهن و روی به نسبت تناسب عنصری معین داده‌شده با مقدار x به‌طور جداگانه در کمترین مقدار آب یونزدایی شده در دمای اتاق به کمک همزن مغناطیسی به‌طور کامل حل شدند و پس از آنکه محلول‌های شفاف به دست آمد با هم مخلوط شدند. سپس، اسیدسیتریک به‌عنوان ماده کمپلکس‌ساز به آن محلول اضافه شد، به‌طوری که نسبت اسیدسیتریک به‌کل یون‌های فلزی ۱:۱ بود. این مخلوط به مدت یک ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس بشر محلول درون حمام آبی با دمای ۸۰°C برای دو ساعت گرمادهی شد. در این مرحله، دمای محلول تا ۶۰°C پایین آورده و به آن تا اندازه‌ای آمونیم اضافه شد که pH محلول به ۷ برسد و سپس دوباره دمای محلول به ۸۰ °C رسانده شد تا زمانی که ژل چسبناک به دست آمد. سپس از آن، ژل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۰۰ °C در کوره خشک شد تا پیش ماده اولیه به دست آمد. سرانجام، پیش ماده نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۰۰ °C در کوره تکلیس شدند. مراحل ساخت در شکل ۱ نشان داده شده است.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.359]



شکل ۱ (الف) تصویر ژله‌ای شدن محلول نهایی، (ب) خشک شدن ماده‌ی ژله‌ای در کوره، (پ) مواد ژله‌ای خشک شده.

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های پودری با پراش‌سنج Bruker Axs مدل Advanced D8 با منبع تابش Cu-Kα (۳۰ kV،۳۵ mA) و تک‌فام‌ساز نیکل در گستره زاویه‌ای °۸۰-۲۰ = 2θ با اندازه گام °۰٫۰۳ و زمان روبش گام 1s در دمای اتاق ثبت شدند. اندازه بلوک‌ها، با روش هالدر – واگنر (H-W) محاسبه شد که براساس آن [۱۳]:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_l \beta_{hkl} + \beta_G^2 \qquad (1)$$

در این رابطه β_L پهن‌شدگی وابسته به توزیع‌های لورنسی و β_G پهن‌شدگی وابسته به توزیع‌های گاوسی است. در این روش اندازه بلورک‌ها (D) و ریزکرنش شبکه (ε) از رابطه زیر بدست می‌آیند [۱۳]:

$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^{*2}}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \qquad (2)$$

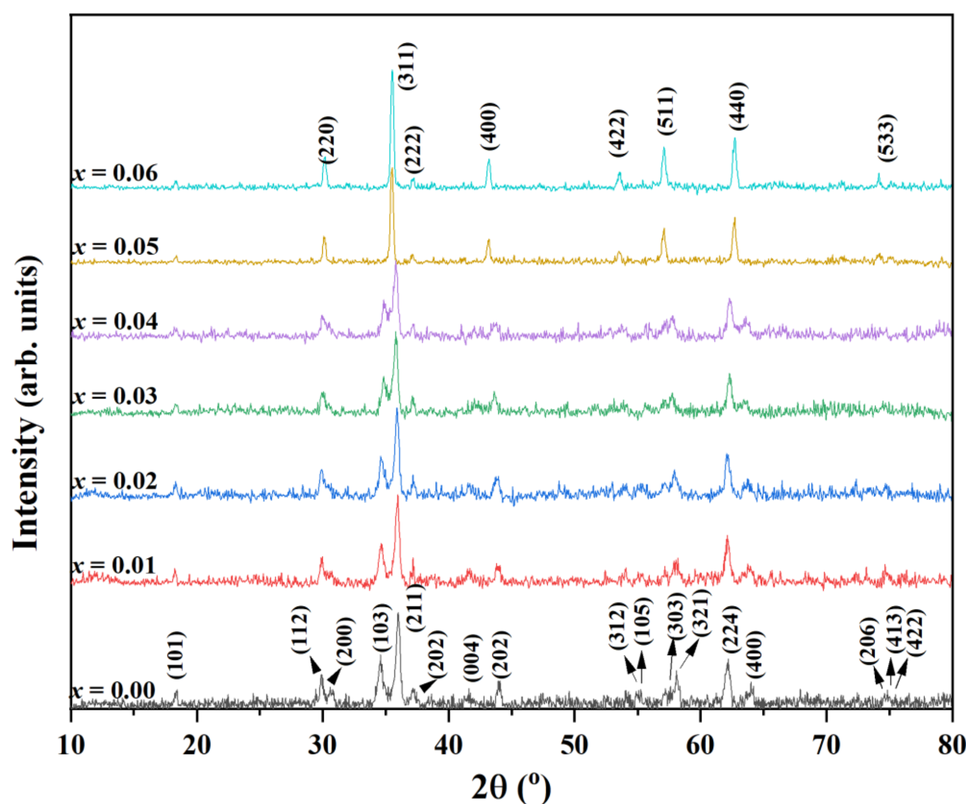
که در آن $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl}cos\theta/\lambda$ و $d_{hkl}^* = 2sin\theta/\lambda$ هستند. از برازش خطی نمودار $(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2$ نسبت به $\left(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^{*\,2}\right)$، مقادیر اندازه بلورک ($D$) و ریزکرنش ($\varepsilon$) به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدأ منحنی برازش بدست می‌آیند. طیف جذبی *UV-Vis* نمونه‌ها با طیف‌سنج مدل *Double 4802 UNICO Beam* در گستره طول‌موجی *nm*۱۱۰۰-۲۰۰ ثبت شد.

بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس (*XRD*) نانوذرات $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ (۰٫۰۶ - ۰٫۰ = x با گام ۰٫۰۱) در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. هر یک از نمونه‌ها فاز خالصی دارند و ناخالصی در ساختار آن‌ها دیده نمی‌شود. مشخصه‌یابی ساختاری انجام‌شده با بسته تجاری *X’Pert* تشکیل فاز خالص برای نمونه‌ها را نشان داد. چنان که در شکل ۲ دیده می‌شود، هم‌زمان با افزایش جانشانی *Ni*و *Zn*، قله‌ی (۱۰۳) از حدود °۳۵ به سمت زوایای بزرگتر و قله‌ی برجسته (۲۱۱) از حدود °۳۶ به سمت زوایای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شوند. در ادامه، این دو قله با هم ترکیب و به یک قله تبدیل می‌شوند. این تغییرات نشان می‌دهد که نمونه‌های با ۰٫۰۵ = x و ۰٫۰۶ = x دچار گذار فاز ساختاری از چارگوشی به مکعبی شده‌اند [۱۴]. بر پایه مشخصه‌یابی ساختاری، نمونه‌ی نخست یک ساختار چارگوشی با گروه فضایی $I4_1/AMD$ دارد که با کارت استاندارد ICDD با شماره کارت ۰۴۲۵-۰۳۴-۰۰ همخوانی دارد. نمونه‌های دوم تا هفتم نیز دچار گذار فاز چارگوشی به مکعبی شده و دو نمونه‌ی آخر در ساختار فاز اسپینل مکعبی با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ تشکیل شده اند که با کارت استاندارد ICDD با شماره‌ی کارت ۰۰۱۰-۰۷۷-۰۱ همخوانی دارند [۱۵].

در شکل ۲ دیده می‌شود که قله‌های مربوط به فاز چارگوشی به تدریج در هم ادغام شده و به قله‌های پراشی فاز اسپینل مکعبی تبدیل می‌شوند. در طیف XRD نمونه‌های با ۰٫۰۱ = x تا ۰٫۰۴ = x، همچنان یه شانه‌ی کوچک در قله (۱۱۳) دیده می‌شود که نشانگر کامل نشدن گذار فاز چارگوشی به مکعبی و ماندن بخش بسیار کمی از آن هنوز در فاز چارگوشی است. این در حالی است که در دو نمونه ۰٫۰۵ = x و ۰٫۰۶ = x، آشکارا گذار فاز به پایان رسیده است.



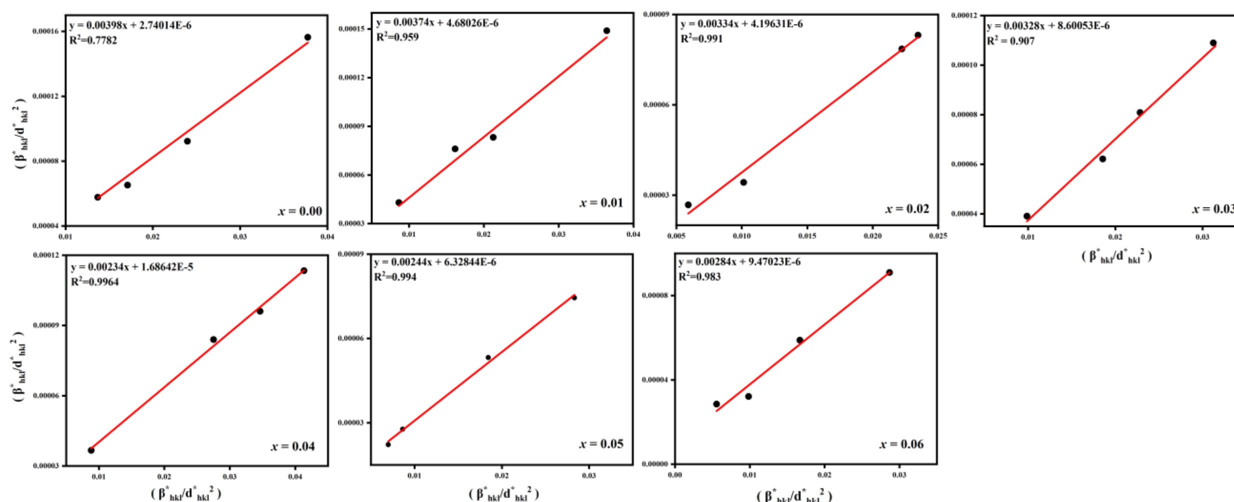
شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$.

ارزیابی توزیع کاتیون‌ها در فریت های اسپینل براساس پارامتر وارونگی δ انجام می‌شود که هرجا این پارامتر بزرگ‌تر باشد، کاتیون‌های دوظرفیتی (Cu^{2+}) بیشتری در جایگاه هشت‌وجهی حضور دارند. برای اسپینل‌ها، کاهش پارامتر وارونگی δ مستقیم با بررسی الگوهای *XRD* دیده می‌شود که این گذار از فاز چارگوشی به فاز مکعبی در اثر مهاجرت تدریجی یون‌های Cu^{2+} از جایگاه هشت‌وجهی به‌جایگاه چاروجهی با کاهش پارامتر وارونگی δ، واپیچش یان-تلر که ناشی از حضور کاتیون‌های Cu^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی است، مهار می‌شود [۱۴]. در اینجا، جانشانی *Ni* و *Zn* در نمونه ها نیز باعث کاهش پارامتر وارونگی δ و گذار فاز از چارگوشی به مکعبی می‌شود.

نمودارهای هالدر-واگنر (*H-W*) همه نمونه ها برای محاسبه اندازه بلورک و ریزکرنش در شکل ۳ و مقادیر اندازه بلورک و ریزکرنش ناشی از تغییر شکل شبکه محاسبه شده به روش هالدر-واگنر (*H-W*) در جدول ۱ آورده شده‌اند. دیده می شود که اندازه بلورک با افزایش جانشانی ابزرگتر می‌شود. به هر حال، این افزایش می‌تواند ناشی از افزایش سهم ریزکرنش شبکه تولید شده از تنش کششی باشد [۱۴].

جدول ۱ اندازه‌ی بلورک، ریزکرنش و گاف انرژی نانوذرات فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$.

نمونه (*x*)	۰٫۰۰	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۰۵	۰٫۰۶
اندازه بلورک (نانومتر)	۲۵٫۱۲	۲۶٫۷۳	۲۹٫۹۴	۳۰٫۴۹	۴۲٫۷۳	۴۰٫۹۸	۳۵٫۲۱
میکروکرنش (بدون واحد)	۰٫۰۰۳۳	۰٫۰۰۴۳	۰٫۰۰۴۱	۰٫۰۰۵۸	۰٫۰۰۸۲	۰٫۰۰۵۰	۰٫۰۰۶۱
گاف انرژی (eV)	۱٫۶۱	۱٫۵۶	۱٫۵۳	۱٫۴۹	۱٫۴۵	۱٫۴۳	۱٫۴۶



شکل ۳ نمودارهای هالدر-واگنر (*H-W*) نمونه‌های فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$.

ویژگی‌های نوری

ویژگی‌های نوری نمونه‌ها براساس طیف جذبی آن بررسی شد. عواملی چون نوع و مقدار ماده آلایش یافته، نظم مغناطیسی، واپیچش یان-تلر، اندازه دانه، چگالی الکترون حفره، الکترونکشانی و طول پیوند نمونه‌ها می‌توانند باعث تغییر اندازه گاف انرژی شوند. مقدار گاف نمونه‌ها (E_g) به روش تاوک از رابطه زیر بدست آمد [۱۷،۱۶]:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = B(h\upsilon - E_g) \qquad (۳)$$

که در آن $h\upsilon$=۱۲۴۰/λ همان انرژی فوتون و B یک ثابت مستقل از انرژی است. α نیز ضریب جذب است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۸]:

$$\alpha = 2.303\frac{A}{t} \qquad (۴)$$

در اینجا، t میانگین اندازه ذره است که برابر با ۲۵ نانومتردر نظر گرفته شده و A نیز مقدار جذب است. مقادیر گاف نواری مستقیم از نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به انرژی فوتون $(h\upsilon)$ برای هر نمونه و برازش خطی آن با محور x به دست آمد.

با افزایش جانشانی تا $x = ۰/۰۵$ گاف انرژی نمونه ها کاهش می‌یابد، ولی برای نمونه‌ی $x = ۰/۰۶$ که تغییر ساختار آن را در بررسیهای دیگر دیده شد، این روند افزایشی است. اندازه بلورک‌ها از آنجاکه به حدی نیست که محدودیت کوانتومی رخ دهد، پس نمی‌تواند باعث تغییرات اندازه گاف انرژی باشد. تغییر در گاف انرژی به تغییر در ساختار الکترونی نمونه $CuFe_2O_4$ ناشی از جانشانی نیکل و روی وابسته است، یعنی با افزایش جانشانی، تغییراتی در جایگاه اتمها، طول و زاویه‌ی پیوند اتمها رخ می‌دهد که موجب تغییرات ساختار الکترونی و کاهش گاف انرژی می‌شود. مقادیر گاف انرژی بدست آمده در برای نمونه‌های فریت نیکل-مس-روی کمتر از مقادیر بدست آمده برای نمونه‌های منگنز-مس-روی و بزرگتر از نمونه‌های فریت مس-روی هستند که نشاندهنده اثر متفاوت جانشانی نیکل و منگنز بر گاف انرژی است [۱۷،۱۶] (شکل ۴).

ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری

متیلن‌بلو از رنگ‌های آزو پایدار است که به‌سختی تجزیه می‌شود. سازوکار تخریب آن از دو مسیر تخریب ساختار مزدوج و حذف دی‌متیل است؛ این فرایند درصورتی‌که رادیکال هیدروکسیل به نیتروژن حمله کند، مسیر دی‌متیل زدایی و در صورت حمله به حلقه آروماتیک از مسیر تخریب ساختار مزدوج پیش می‌رود. طی فرایند تخریب، واسطهایی تولید می‌شوند که سرانجام به آب و دی‌اکسیدکربن به‌عنوان فراورده-های نهایی تبدیل می‌شوند. اثر جانشانی‌ها و تابش بر فعالیت کاتالیزوری $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ در حذف متیلن‌بلو از محلول آبی بررسی شد. هم‌آزمایش‌ها به مدت ۲۲۰ دقیقه انجام شد و از نمونه‌های اصلی، هر ۲۰ دقیقه برای مشخص کردن روند فرایند تخریب نمونه‌برداری شد. میزان تخریب رنگی متیلن بلو از رابطه زیر محاسبه شد [۱۸-۲۰] (شکل ۵).

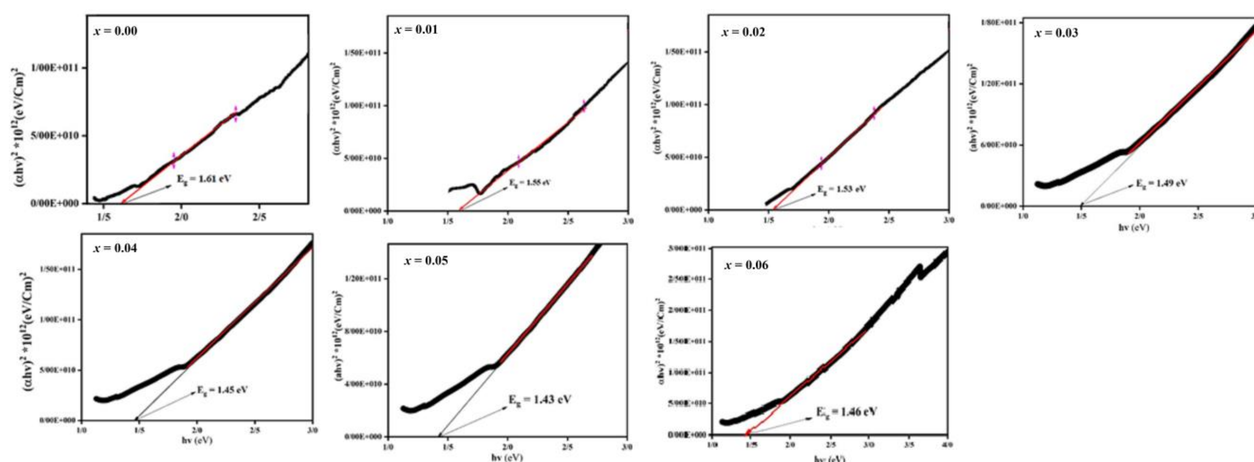
$$D = (C_0 - C_t)/C_0 \qquad (۶)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه C_t غلظت در لحظه‌ی t است. در اینجا به‌جای C از غلظت A استفاده شد و درصد تخریب از رابطه زیر تعیین شد [۱۸-۲۰].

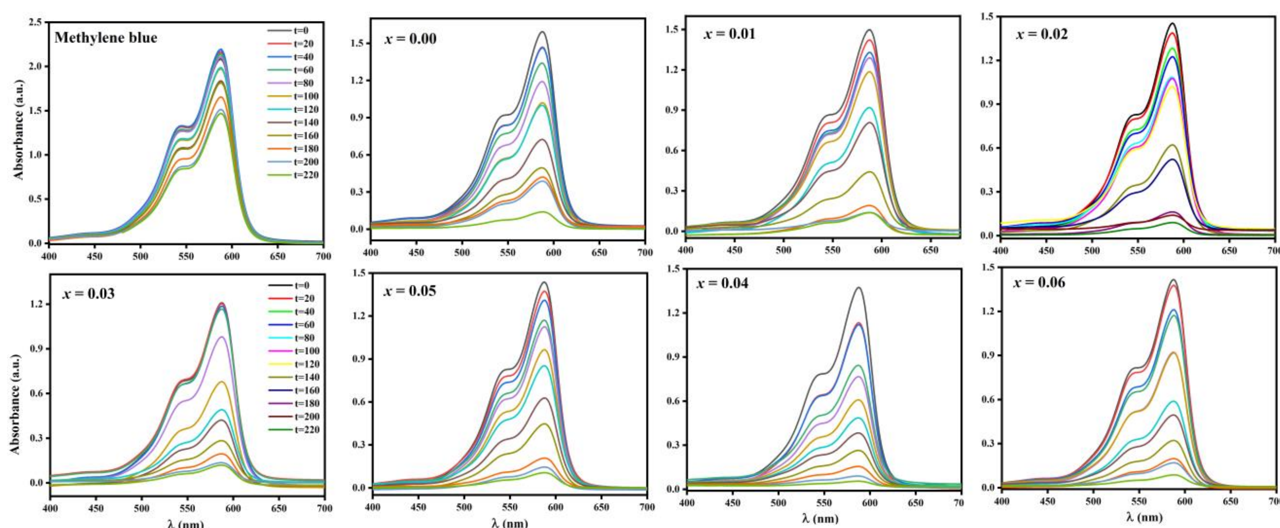
$$D = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100 \qquad (۷)$$

که در آن A_0 جذب اولیه و A_t جذب در لحظه‌ی t است.

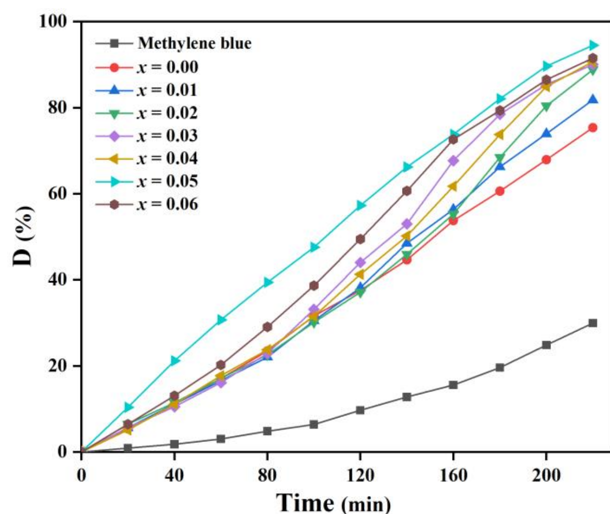
[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.359]



شکل ۴ نمودارهای $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به $h\upsilon$ برای نمونه‌های فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$.



شکل ۵ طیف جذبی *UV-Vis* متیلن‌بلو و *(MB)* نمونه‌های فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ زیر تابش خورشید برای ۲۲۰ دقیقه.



شکل ۶ میزان تخریب متیلن‌بلو نسبت به زمان تابش خورشید در مدت ۲۲۰ دقیقه برای نمونه‌های فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.359]

برای بررسی اثر تابش نور خورشید بر میزان تخریب آزمایش برای مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور زیر تابش نور خورشید انجام شد که منحنی‌های جذب متیلن بلو در شکل ۵ و همچنین نتایج میزان تخریب آن در شکل ۶ نشان داده شده اند. شواهد نشان می‌دهد که نور خورشید از سویی باعث حرکت سریع‌تر مولکول‌های متیلن بلو به سمت جاذب شده و مکان‌های جذب ماده‌ی رنگزا روی نانوذرات جاذب راحت‌تر در دسترس مولکول‌های ماده‌ی رنگزا (متیلن بلو) قرار می‌گیرند. میزان تخریب بالا زیر نور خورشید ناشی از ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت مس است. در بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری عواملی چون اندازه‌ی بلورک و مقادیر گاف انرژی اثر دارند [۲۱]. به هر حال، نتایج نشان می‌دهد که با کاهش گاف نواری نمونه‌ها با افزایش جانشانی *Ni/Zn*، مقدار تولید زوج الکترون-حفره افزایش یافته و در نتیجه مقدار تخریب افزایش می‌یابد. بیشترین فعالیت کاتالیزوری با ۹۵ درصد تخریب متیلن بلو مربوط به نمونه‌ی با $x = ۰/۰۵$ زیر تابش نور خورشید برای ۲۲۰ دقیقه بدست آمد. گاف نواری کوچکتر این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر تأیید کننده‌ی بیشینه میزان تخریب آن نسبت به نمونه‌های دیگر است [۲۲]. براساس گزارش‌های پیشین، حضور نیکل در بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری فریت اسپینل اثر زیادی دارد [۱۲]. برای مثال، نمونه فریت اسپینل نیکل تخریب *MB* را به میزان ۹۹٪ در ۹۰ دقیقه ممکن می‌سازد، اما تخریب با فریت های اسپینل منگنز و کبالت به ترتیب ۴۹/۴ و ۹۸/۷ درصد است. این در حالی است که تخریب *MB* توسط ترکیب $Co_{0.67}Ni_{0.33}Fe_2O_4$ به میزان ۹۹٪ در ۶۰ دقیقه انجام می‌شود [۱۲]. جانشانی عنصر خاکی نادر نئودمیم در فریت اسپینل نیکل روی نیز تخریب *MB* را به میزان ۹۹٪ در ۹۰ دقیقه ممکن می‌سازد [۲۳]. با جانشانی منیزیم در فریت اسپینل کبالت روی نیز تخریب *MB* به میزان ۹۹٪ در ۴۰ دقیقه ممکن می‌شود [۲۴]. بنابراین، نتایج بدست آمده در این پژوهش برای تخریب *MB* به میزان ۹۵٪ با نمونه $x = ۰/۰۵$ به نسبت خوب است.

برداشت

در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات نمونه‌های فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ بررسی شدند. الگوهای XRD نشان داد که با افزایش جانشانی *Ni* و *Zn* تا $x = ۰/۰۴$، نمونه‌ها دارای ساختار چارگوشی درون مرکزدار (گروه فضایی $I4_1/amd$) مانند ترکیب $CuFe_2O_4$ هستند، اما با افزایش جانشانی، یک گذار فاز ساختاری به مکعبی رخ‌مرکزدار (گروه فضایی $Fd\bar{3}m$) در نمونه‌های $x = ۰/۰۵$ و $x = ۰/۰۶$ دیده می‌شود. در اینجا جانشانی *Ni* و *Zn* باعث تغییر توزیع کاتیونی یونهای مس از جایگاه هشت‌وجهی به چاروجهی شده که کاهش پارامتر وارونگی δ و گذار فاز از چارگوشی به مکعبی در نمونه‌ها را نتیجه داده است. گاف نواری نمونه‌ها یک مقدار کمینه را در $x = ۰/۰۵$ به دلیل تغییر در طول پیوند بین اتم‌ها ناشی از گذار فاز ساختاری نشان داد. بررسی‌های فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها نشان داد که نمونه با $x = ۰/۰۵$ منجر به تخریب بهتر متیلن بلو در حضور نور خورشید نسبت به دیگر نمونه‌های جانشانی شده است. بالاتر بودن درصد تخریب این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر به دلیل مقدار گاف نواری کوچکتر آن است.

قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده در دانشگاه دامغان استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از مسئولان پژوهشی دانشگاه به عمل آورند.

مراجع

[1] Gholizadeh A., "*A comparative study of physical properties in* Fe_3O_4 *nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods*", J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 3577-3588.

[2] Yadav R. S., Havlica J., Masilko J., Kalina L., Wasserbauer J., Hajduchova M., Enev V., Kuritka I., Kozakova Z., "*Cation Migration-Induced Crystal Phase Transformation in Copper Ferrite Nanoparticles and Their Magnetic Property*", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 29 (2016) 759–769.

[3] Gholizadeh A., Jafari E., "*Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nano-particles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere*", J. Magn. Magn. Mater. 422 (2017) 328–36.

[4] Arumugam S., "*Structural and magnetic properties of* $CuFe_2O_4$ *as-prepared and thermally treated spinel nanoferrites*", Indian Journal of Pure & Applied Physics 52 (2014) 124-130.

[5] Kalai Selvan R., Augustin C.O., John Berchmans L., Saraswathi Ramiah, "*Combustion*

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.359]

[16] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "*Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2016; 24 (2) :297-308.

[17] Gholizadeh A., Beyranvand M., Zahedi A., "*Microstructural, optical, and magnetic properties of Mn0.3-xBaxCu0.2Zn0.5Fe2O4 nanoparticles"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2022; 30 (2) :28-28.

[18] Duan Q., Kong F., Han X., Jiang Y., Liu T., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X., "*Synthesis and characterization of morphology-controllable BiFeO3 particles with efficient photocatalytic activity*." Materials Research Bulletin, 112 (2019): 104-108.

[19] Naghavi M., Gholizadeh A., "*Effect of zinc substitution for manganese on microstructural, optical and photocatalytic properties of LaMnO3 nanoparticles"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2023; 31 (1).

[20] Li Z., Shen Y., Yang C., Lei Y., Guan Y., Lin Y., Nan C. W., *"Significant enhancement in the visible light photocatalytic properties of BiFeO3–graphene nano hybrids*." Journal of Materials Chemistry A, 1, no. 3 (2013): 823-829.

[21] Esmaili L., Gholizadeh A., "*Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26 (2019)1013-1026.

[22] Noori F., Gholizadeh A., "*Synthesis and investigation of structural, optical, and photocatalytic properties of BiFeO3/reduced graphene oxide nanocomposites"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2020; 28 (2) :527-538.

[23] Dhiman P., Rana G., Dawi E.A., Kumar A., Sharma G., Kumar A., Sharma J., "*Tuning the Photocatalytic Performance of Ni-Zn Ferrite Catalyst Using Nd Doping for Solar Light-Driven Catalytic Degradation of Methylene Blue",* Water. 15 (2023) 187.

[24] Deepika Chahar, Dinesh Kumar, Preeti Thakur, Atul Thakur, "*Visible light induced photocatalytic degradation of methylene blue dye by using Mg doped Co-Zn nanoferrites"*, Materials Research Bulletin, 162 (2023) 112205.

synthesis of $CuFe_2O_4$", Materials Research Bulletin 38 (2003) 41-54.

[6] Hou H., Xu H., Tan H., Zhu H., "*A facile sol-gel strategy for the scalable synthesis of $CuFe_2O_4$ nanoparticles with enhanced infrared radiation property: Influence of the synthesis conditions*", Infrared Physics & Technology 85 (2017) 261–265.

[7] Chen C.-C., Jaihindh D., Hu S.-H., Fu Y.-P., "*Magnetic recyclable photocatalysts of Ni-Cu-Zn ferrite@SiO_2@TiO_2@Ag and their photocatalytic activities*", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 334 (2017) 74-85.

[8] Fu Y.-P., Chang W.-K., Wang H.-C., Liu C.-W., Lin C.-H., "*Synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanolayer coating on Ni–Cu–Zn ferrite powders for magnetic photocatalyst*", Journal of Materials Research 25 (2010) 134-140.

[9] Pati A. D. l, Pawar R. A., Patange S. M., Jadhav S. S., Gore S. K., Shirsath S. E., Meena S. S., "*TiO_2-Doped $Ni_{0.4}Cu_{0.3}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ Nanoparticles for Enhanced Structural and Magnetic Properties*", ACS Omega 6 (2021) 17931–17940.

[10] Abharya A, Gholizadeh A. *Synthesis of a Fe_3O_4-rGO-ZnO-catalyzed photo-Fenton system with enhanced photocatalytic performance*. Ceram. Int. 2021;47:12010.

[11] Abharya A, Gholizadeh A. *Structural, optical and magnetic feature of core-shell nanostructured Fe_3O_4@GO in photocatalytic activity*. *Iran. J. Chem. Chem. Eng*. 2020;39:49.

[12] Frolova L., Sukhyy K., *The effect of the cation in spinel ferrite MeFe2O4 (Me = Co, Ni, Mn) on the photocatalytic properties in the degradation of methylene blue*, Mater. Today: Proc. 62 (2022) 7726-7730.

[13] Halder N. C., Wagner N. C. J., "*Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements"*, Acta Crystallogr. 20 (1966) 312.

[14] Zhu L., Basnet P., Larson S. R., Jones L. P., Howe J. Y., Tripp R. A., Zhao Y., "*Visible light-induced photoeletrochemical and antimicrobial properties of hierarchical CuBi2O4 by facile hydrothermal synthesis"*, ChemistrySelect, 1(8), (2016) 1518-1524.

[15] Ruyi Zhang, Qibin Yuan, Rong Ma, Xiaoxing Liu, Cunxu Gao, Ming Liu, Chun-Lin Jia, Hong Wang, "*Tuning conductivity and magnetism of CuFe2O4 via cation redistribution"*, RSC advances 7.35 (2017): 21926-21932.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.359]